

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-240985
(P2001-240985A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 3 F 1/14		C 2 3 F 1/14	3 B 2 0 1
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z 4 K 0 5 7
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 5 F 0 4 3
21/308		21/308	F

審査請求 未請求 請求項の数27 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-101197 (P2000-101197)	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成12年3月31日 (2000.3.31)	(71) 出願人	000233169 株式会社日立超エル・エス・アイ・システムズ 東京都小平市上水本町5丁目22番1号
(31) 優先権主張番号	特願平11-360349	(72) 発明者	佐伯 智則 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
(32) 優先日	平成11年12月20日 (1999.12.20)	(74) 代理人	100075096 弁理士 作田 康夫
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

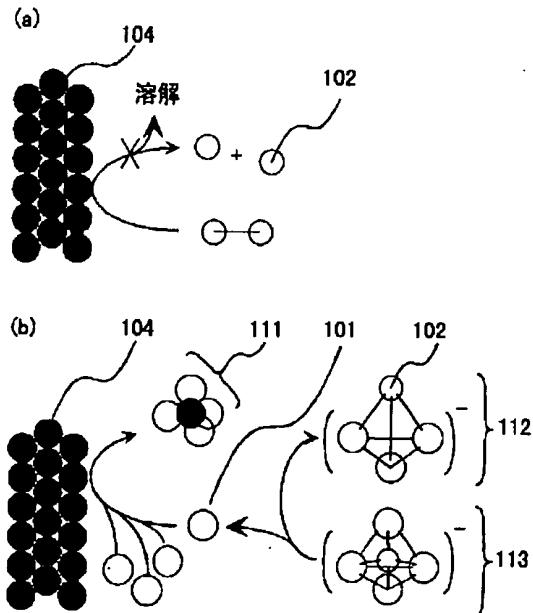
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体表面の処理方法及び処理液並びにこれらを用いた電子デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ルテニウムに代表される貴金属を、実用的な時間の範囲でエッチング・溶解を可能とさせる。

【解決手段】このために、被処理金属に比較して十分に高い酸化還元電位を有する酸化剤を用い、反応の過程でこの酸化剤から放出される酸素原子との反応を利用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化剤を含む処理液を固体表面に供給することによって、該固体表面のエッチング処理を行なわせる処理方法であって、前記酸化剤は前記固体表面に酸素原子を供与し、かつ前記酸化剤の酸化還元電位が前記固体の酸化還元電位よりも高いことを特徴とする固体表面の処理方法。

【請求項2】前記固体が、少なくともルテニウムまたはオスミウムを含んでなることを特徴とする請求項1記載の固体表面の処理方法。

【請求項3】前記処理液が少なくとも次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、亜臭素酸イオン、臭素酸イオン、過臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、過マンガン酸イオン、クロム酸イオン、二クロム酸イオン、硝酸イオン、または亜硝酸イオンの何れかを含んでなり、該処理液を前記固体表面に供給することを特徴とする請求項1記載の固体表面の処理方法。

【請求項4】前記処理液が過ヨウ素酸を含み、該処理液を前記固体表面に供給することを特徴とする請求項1記載の固体表面の処理方法。

【請求項5】前記過ヨウ素酸を含む処理液のpHが2以上10以下であって、該処理液を固体表面に供給することを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項6】前記過ヨウ素酸を含む処理液のpHが4以上8以下であって、該処理液を固体表面に供給することを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項7】前記過ヨウ素酸を含む処理液の濃度範囲が0.01mol/L以上であって、前記処理液を固体表面に供給することを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項8】前記過ヨウ素酸を含む処理液が、+7価のヨウ素からなる1価の陰イオン(IO_4^- または H_4IO_6^-)を含み、該陰イオンの濃度範囲が0.01mol/L以上であって、前記処理液を固体表面に供給することを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項9】前記過ヨウ素酸を含む処理液であって、該処理液に含まれるアルカリ金属イオンの濃度が50ppm以下であり、かつアルカリ土類金属イオンの濃度が5ppm以下であることを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項10】前記過ヨウ素酸を含む処理液が、少なくとも無機または有機のアンモニウム塩を含んでなることを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項11】前記過ヨウ素酸を含む処理液を固体表面に供給して、該固体表面のエッチング処理を行わせる処理方法であって、前記処理液の温度が30℃以上100℃以下であることを特徴とする請求項4記載の固体表面の処理方法。

【請求項12】前記固体表面のエッチング処理が、少なくとも該固体表面にパターンを形成するまたは該固体表面を洗浄することであることを特徴とする請求項1記載の固体表面の処理方法。

【請求項13】固体表面に供給され、該固体表面のエッチング処理を行なわせる処理液であって、少なくとも前記固体表面に酸素原子を供与する酸化剤を含んでなり、該酸化剤の酸化還元電位が前記固体の酸化還元電位よりも高いことを特徴とする処理液。

10 【請求項14】前記処理液が、少なくとも次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、亜臭素酸イオン、臭素酸イオン、過臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、過マンガン酸イオン、クロム酸イオン、二クロム酸イオン、硝酸イオン、または亜硝酸イオンの何れかを含んでなることを特徴とする請求項13記載の処理液。

【請求項15】前記処理液が、過ヨウ素酸を含んでなることを特徴とする請求項13記載の処理液。

20 【請求項16】前記過ヨウ素酸を含む処理液のpHが2以上10以下であることを特徴とする請求項15記載の処理液。

【請求項17】前記過ヨウ素酸を含む処理液のpHが4以上8以下であることを特徴とする請求項15記載の処理液。

【請求項18】前記過ヨウ素酸を含む処理液であって、前記過ヨウ素酸の濃度範囲が0.01mol/L以上であることを特徴とする請求項15記載の処理液。

30 【請求項19】前記過ヨウ素酸を含む処理液であって、+7価のヨウ素からなる1価の陰イオン(IO_4^- または H_4IO_6^-)を含み、かつ該陰イオンの濃度範囲が0.01mol/L以上であることを特徴とする請求項15記載の処理液。

【請求項20】前記過ヨウ素酸を含む処理液であって、該処理液に含まれるアルカリ金属イオンの濃度が50ppm以下であり、かつアルカリ土類金属イオンの濃度が5ppm以下であることを特徴とする請求項15記載の処理液。

40 【請求項21】前記過ヨウ素酸を含む処理液が、少なくとも無機または有機のアンモニウム塩を含んでなることを特徴とする請求項15記載の処理液。

【請求項22】基板の上方に薄膜を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜の少なくとも一部を加工する薄膜加工工程と、前記薄膜を含む基板を洗浄する洗浄工程とを備え、少なくとも酸素原子を供与する酸化剤を含み、該酸化剤の酸化還元電位が前記薄膜の酸化還元電位よりも高い処理液を用いて、少なくとも前記薄膜の加工または該薄膜を含む基板の洗浄を行うことを特徴とする電子デバイスの製造方法。

50 【請求項23】前記薄膜が少なくともルテニウムまたは

オスミウムを含み、かつ前記処理液が少なくとも次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、亜臭素酸イオン、臭素酸イオン、過臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、過マンガン酸イオン、クロム酸イオン、二クロム酸イオン、硝酸イオン、または亜硝酸イオンの何れかを含んでなることを特徴とする請求項2記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項24】前記薄膜が少なくともルテニウムまたはオスミウムを含み、少なくとも前記薄膜の加工または該薄膜を含む基板の洗浄を、過ヨウ素酸を含む処理液を用いて行うことを特徴とする請求項2記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項25】過ヨウ素酸を含み、pHが2以上10以下である前記処理液を用いて、少なくとも前記薄膜の加工または該薄膜を含む基板の洗浄を行うことを特徴とする請求項24記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項26】過ヨウ素酸を含み、pHが4以上8以下である前記処理液を用いて、少なくとも前記薄膜の加工または該薄膜を含む基板の洗浄を行うことを特徴とする請求項24記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項27】前記電子デバイスが、半導体素子または抵抗発熱体素子であることを特徴とする請求項2記載の電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体表面のエッチング処理及びその処理液に係わり、更にはこれらを用いた電子デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、電子デバイスの製造工程において、金属に代表される固体と処理液との化学反応によって、その固体を処理液中に溶解させるという処理は、固体加工のひとつの方法であるエッチング法や固体表面から特定の異物を除去する洗浄法等に広く応用されている。そして、この処理液とは、少なくとも液体を含む流体若しくは静止体のことであって、液相のみ、または液相と気相、或いは液相と固相から構成されるものであっても良い。更にまた、処理液中の液相は、2つ以上の液相から構成されていても何ら差し支えない。

【0003】しかしながら、上記した固体のエッチングや溶解等の反応を行わせるには、酸化剤が必要不可欠とされている。例えば、銅をエッチングする場合、酸化剤としてヘキサシアノ鉄(III)カリウム水溶液や、酸性ペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液などが用いられ、またクロムの溶解においてはアルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液などが用いられている。これらの酸化剤によって銅やクロム等の金属は酸化され、適当な配位子と結合することによって溶液中に溶解するようになる。この配位子は溶媒分子、例えば水分子であることもあるが、

必要に応じてアンモニアやシアンなどが添加されることもある。

【0004】一方、シリコン系半導体素子に代表される電子デバイスの製造工程において、一般的には酸化剤として主に過酸化水素水が用いられている。この理由は、ヘキサシアノ鉄(III)イオンのように金属元素を含む酸化剤を用いた場合、半導体素子等を酸化剤に含まれている金属元素によって新たに汚染させてしまう恐れがあるため、金属元素を含まない酸化剤の使用が不可欠であり、また過酸化水素水は高純度化の技術が確立している

ので、工業的に容易に利用可能であることによる。【0005】一例として、電界効果トランジスタのソース電極及びドレイン電極の形成工程で使用されるコバルトやチタン等の金属は、塩酸と過酸化水素水を混合して得られる水溶液、またはアンモニア水と過酸化水素水を混合して得られる水溶液によって溶解される。また、半導体ウェハの表面から金属元素を除去する場合には、塩酸と過酸化水素水を含む水溶液、または硫酸と過酸化水素水を含む水溶液、またはフッ化水素酸と過酸化水素水を含む水溶液が良く用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、酸化剤の満たすべき条件は、処理すべき固体の酸化還元電位に比較して、使用する酸化剤の酸化還元電位が高いことである。即ち、従来例である銅のエッチングの場合を例に取れば、化学便覧改訂4版基礎編II(以下文献1と呼ぶ)に記載されているように、 Cu^{2+}/Cu の酸化還元電位が0.340V(標準水素電極基準：以下電位はすべて標準水素電極基準)であるので、ヘキサシアノ鉄(II)イオン(酸化還元電位：0.361V)やペルオキソ二硫酸イオン(酸化還元電位：1.96V)によって銅の酸化が促進されるが、ヘキサシアノクロム(III)イオン(酸化還元電位：-1.14V)では銅の酸化反応は起きないことになる。

【0007】従って、最近の半導体デバイスの高集積化や高速化等の進展に伴って使用される金属、例えばルテニウムなどの貴金属のエッチング処理についても上記の電気化学的反応を考慮しなければならない。

【0008】しかしながら、従来一般的に使用されてきた過酸化水素水は、ルテニウム等の貴金属の溶解に対して用いることは不可能である。即ち、過酸化水素はルテニウムの酸化還元電位より十分に高い酸化還元電位($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ のpH=0での酸化還元電位：1.763V；文献1による)を有するにもかかわらず、過酸化水素水を用いた処理液ではルテニウムに対して十分なエッチング速度を得ることができない。

【0009】更にまた、従来、銅や鉄等のエッチングに良く用いられてきた、ペルオキソ二硫酸塩や硝酸を含む薬液を用いても、ルテニウム等の貴金属に対して十分なエッチング速度を確保することが困難である。

【0010】かかる背景に鑑み、半導体デバイスの製造プロセスにおいては、上記した貴金属に対して十分なエッチング速度を有する処理液の開発が広く望まれており、この実現によって、優れた性能を発揮する半導体デバイスの出現が通信、情報、画像表示等の産業分野の発展に大きく貢献する。

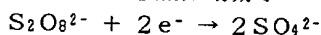
【0011】

【課題を解決するための手段】例えば、白金属の貴金属元素であるルテニウムは極めて酸化されにくいとされ、その酸化処理には酸化力の強い、即ち酸化還元電位の高い酸化剤を用いる必要がある。

【0012】ルテニウムのエッチングを考える場合、ルテニウムを4つの酸素原子と結合した四酸化ルテニウム (RuO_4) に変化させることによって溶解可能とすることが出来る。

【0013】この時、ルテニウムと四酸化ルテニウムの標準電極電位は、 $\text{pH}=0$ において1.13V (M. Pourbaix; "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 1st English Edition, Chapter IV, Pergamon, Oxford (1966): 以下文献2と呼ぶ) であり、また、ルテニウムから四酸化ルテニウムが電気化学的に生成する電位は過電圧を含めると更に大きくなり、1.4~1.47V (文献2) と報告されている。従って、ルテニウムのエッチングに用いるべき酸化剤としては、たとえば $\text{pH}=0$ で用いる場合、その酸化還元電位が少なくとも1.13V以上、可能ならば1.4V以上であることが望ましい。

【0014】また、ルテニウムの酸化溶解には、その生成物の分子式からもわかるように、酸素原子との結合が必要不可欠である。従って、この酸素原子を供給する源として酸化剤または水を候補に挙げられるが、水溶液中の反応では水の活量はほぼ一定であるので、積極的に酸素原子を放出し、ルテニウムと結合するような酸化剤を用いることが、ルテニウムの効率的な酸化溶解に有効で*



以上から、正の酸化数を持ったルテニウムイオンをさらに酸化する過程では、酸化剤が酸素原子を放出するか否かは大きく関与しないが、酸化数が0であるルテニウム金属を酸化溶解する過程では、酸化剤から酸素原子が放出されることが不可欠である。即ち、酸素原子を放出する酸化剤は、酸化数が0であるルテニウム金属を酸化する過程に寄与していることになる。

【0022】溶解すべき金属はルテニウムに限定されるものではなく、例えばオスミウムなどの貴金属においても全く同様に考えることが出来る。そして、これらの貴金属の溶解に適した酸化剤は酸素原子供与性の酸化剤を含むものであって、これらに該当するものとして、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、亜臭素酸イオン、臭素酸イオン、過臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、過マンガン酸イオン、クロム酸イオン、二クロム酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン等のイオンおよび過ヨウ素酸の何れかを含有するものであれば良い。

*ある。

【0015】換言すれば、ルテニウムに代表される貴金属のように、酸素と結合した化合物を生成して効率良く溶解させるために用いる酸化剤は、その酸化剤の酸化還元電位が、溶解しようとする金属の溶解反応の酸化還元電位より高く、かつその反応の過程において酸化剤が酸素原子を放出することが必要である。

【0016】尚、酸化反応において酸素原子を放出するような酸化剤とは、以下の酸化剤を指すものとする。即ち、酸化剤を構成する原子のうち、反応の過程で酸化数が減少する原子を酸化中心原子と呼ぶことにすると、酸化中心原子と結合している酸素原子の1つまたは複数、酸化中心原子との結合を切断し、酸化される原子と新たに結合するような酸化剤をいう。

【0017】次に、酸素原子を放出する酸化剤がルテニウムを効率良く酸化溶解する機構について、以下に説明する。

【0018】ルテニウム金属ではなく、ルテニウムイオンの酸化反応はこれまでも数多く報告されており、例えばニトロシルルテニウムイオン ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})]_3^{+}$) は、硝酸やペルオキソ二硫酸イオンによって酸化されて四酸化ルテニウムになる。

【0019】しかしながら、発明者らの検討によると、ルテニウム金属は硝酸やペルオキソ二硫酸イオンでは酸化溶解しない。ルテニウム金属が硝酸によって酸化溶解されない理由は、硝酸がルテニウム金属の酸化に必要な酸化還元電位 ($\text{HNO}_3/\text{NO}_2^-$ の標準電極電位は0.835V; 文献1) を有していないためである。

【0020】また、ルテニウムがペルオキソ二硫酸イオンによっても酸化溶解されないのは、下記の(数1)に示すように、反応の過程で酸素原子を放出しないためである。

【0021】

(数1)

*酸素イオン、ヨウ素酸イオン、過マンガン酸イオン、クロム酸イオン、二クロム酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン等のイオンおよび過ヨウ素酸の何れかを含有するものであれば良い。

【0023】ところで、過ヨウ素酸を含む処理液とは、少なくとも+7価のヨウ素からなるイオン ($\text{I}(\text{OH})_6^+$ 、 IO_4^- 、 H_4IO_6^- 、 $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ など) またはオルト過ヨウ素酸 (H_5IO_6) のうち何れかを含有する処理液を指す。そして、上記した過ヨウ素酸の濃度とは、処理液に含まれる+7価のヨウ素からなるイオン及びオルト過ヨウ素酸の濃度の総和を指す。

【0024】上記の酸化剤の中で、ひとつの例として過ヨウ素酸を含む処理液をある条件下で用いると更に効率良くルテニウムまたはオスミウムを溶解させることが可能である。即ち、過ヨウ素酸を含む処理液の pH が2以

上10以下、更に望ましくは4以上8以下で、かつ処理液に含まれる過ヨウ素酸の濃度が0.01mol/L以上であるとき、工業的規模で電子デバイス等の製造を行う上で十分なスループットを確保することが可能である。

【0025】そして一般には、オルト過ヨウ素酸としてアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンが十分に低濃度である、若しくはアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含まないものを用いることができるので、これらを利用した処理液を半導体製造工程に適用することが可能である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を、図面を用いて詳細に説明する。

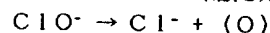
【0027】本実施例が適用される対象物質は、特に限定されるものではないが、例えばルテニウムまたはオスミウムを含有する物質を挙げることができる。また、その対象物質の形状については、膜状、粒子状、その他複雑な構造を有するものであって、特に制限されない。

【0028】また、酸化剤の濃度や処理条件（加熱温 *20 【表1】

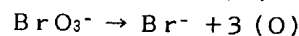
表1 酸化剤の酸化還元電位とルテニウムの溶解速度

	酸化還元電位 (V)	溶解速度 (nm/min)
ペルオキソ二硫酸イオン	1.96	<0.1
過酸化水素	1.76	<0.1
次亜塩素酸イオン	1.72	82.4
過ヨウ素酸イオン	1.60	13.7
臭素酸イオン	1.52	5.5
硝酸	0.84	<0.1
ヨウ素	0.54	<0.1

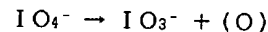
【0032】この結果からも明らかのように、過酸化水素水、ペルオキソ二硫酸イオン、硝酸、ヨウ素を含む酸化剤を用いた場合にはルテニウム薄膜の溶解は殆ど認められないが、次亜塩素酸、臭素酸、及び過ヨウ素酸を用※



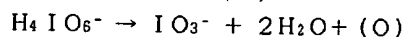
(数2)



(数3)

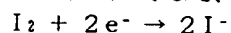


(数4)



(数5)

一方、ルテニウム金属の酸化に十分な酸化還元電位を有する酸化剤であってもルテニウム金属のエッチングが殆ど確認できないものがある。例えば、前記したペルオキソ二硫酸の反応は(数1)に示すように、また、ヨウ素★



(数6)

従って、ルテニウム金属と結合すべき酸素原子が上記し

★は下記の反応式からもわかるように、酸素原子を放出しない。

【0034】

☆チング反応が進行しない、または通常の方法では確認されないほどエッチング反応が遅いと結論される。

*度、攪拌方法等)についてはその詳細を以下の実施例の中で詳細に例示するが、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

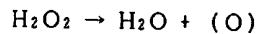
【0029】(第1の実施例) 貴金属の代表例としてルテニウム金属を用い、種々のイオンを含む酸化剤に対するエッチング効果を検討し、その結果を表1に纏めた。

【0030】エッチングは良く知られた方法を用いて実施した。即ち、シリコンウエーハ(30×40mm)上にルテニウム薄膜(膜厚200nm)を通常のスパッタリング法を用いて形成し、そのルテニウム薄膜の一部にホトレジスト膜を良く知られた方法で塗布・ベークした後、このウエーハを室温にて酸化剤を含む溶液に約1分～30分間浸漬させる。その後、十分に水洗洗浄してからホトレジスト膜を良く知られた方法で除去した後、ルテニウム薄膜の表面に形成されたエッチング段差を一般に使用される触針式段差計を用いて計測した。尚、膜厚計測は上記の方法に限らず、例えば蛍光X線を用いた方法であっても何ら差し支えない。

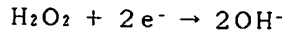
【0031】

【0035】以上で説明した酸素原子を放出する酸化剤と放出しない酸化剤との挙動の違いを模式的に図1に示した。

【0036】ここで、過酸化水素については酸素原子を*



(数7)



(数8)

しかしながら、表1の結果からも明らかなように、ルテニウム金属のエッチングが認められないことから、処理液が過酸化水素水を含むような場合には上記した(数8)の反応が進行していると考えられる。

【0038】即ち、前述の如く、ルテニウム金属よりも過酸化水素の酸化還元電位が大きいのにもかかわらず、その反応において酸素原子を放出しないのでルテニウム金属のエッチングが生じないことになる。

【0039】図1において、(a)は、酸素原子101を放出しない酸化剤であって、ヨウ素を用いた場合である。ヨウ素原子102は反応によって2つのヨウ化物イオンになり、酸素原子101は放出されない。

【0040】その結果、ルテニウム金属は酸素原子101を受け取ることができないため、四酸化ルテニウム(RuO₄)111となることができず、溶解しない。

【0041】一方、図1の(b)は、酸素原子101を放出する酸化剤であるメタ過ヨウ素酸イオン113を用いた場合である。メタ過ヨウ素酸は、1個のイオン中に4個の酸素原子が存在するが、反応の過程でそのうちの1個を放出し、3個の酸素原子を有するヨウ素酸イオン112となる。ルテニウムはこの過程で放出された酸素原子101を受け取って四酸化ルテニウム111となり、溶解する。

【0042】以上で説明したように、ルテニウム金属に代表される貴金属をエッチング溶解させる場合、その処理液として少なくとも次亜塩素酸、臭素酸、または過ヨウ素酸等を含む溶液を用いることによって実用的な時間の範囲で処理を行うことが出来る。

【0043】尚、処理液は次亜塩素酸、臭素酸、または過ヨウ素酸等を含む溶液に限定されることなく、その反応において酸素原子を放出する、即ち、酸素原子供与性の酸化剤を含む溶液であれば、本実施例と同様の処理効果を得ることが可能である。

【0044】(第2の実施例)第2の実施例として、上記した過ヨウ素酸を含む処理液について、その具体的な調製方法の例を説明する。

【0045】ルテニウムを含む半導体素子の製造において、そこで使用される処理液には、一般的に半導体素子の性能に重大な影響を及ぼすとされているアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンを含まない、若しくはそれらの濃度が十分に低いことが要求されている。

【0046】そこで、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンの濃度が十分に低い過ヨウ素酸含有処理液の調製法の1例として、例えば、オルト過ヨウ素酸を※50

*放出する反応(数7)と、酸素原子を放出せずに2つのOH⁻イオンに分解する反応(数8)とが考えられる。

【0037】

※用いることにした。

【0047】この理由は、通常よく使用されているオルト過ヨウ素酸であっても、容易にアルカリ金属イオンの濃度を50ppm以下に、アルカリ土類金属イオンの濃度を5ppm以下にすることが可能であって、これらを用いてルテニウム金属のエッチング処理に適した処理液を調製することが出来る。

【0048】そして、その処理液のpH調整には、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンが十分に低濃度の酸または塩基を添加して行う。

【0049】本実施例においては、例えば、酸として硝酸を添加し、そして、塩基として水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を添加した。尚、酸及び塩基は、それらに含まれるアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンが十分に低濃度ならば、上記の薬液に制限されるものではない。

【0050】このようにして調合された過ヨウ素酸を含む処理液を用いて、そのpHとルテニウム金属の溶解速度との関係を、次の方法で検討した。

【0051】攪拌子、温度計を備えた200mLビーカーに、所定のpHに調整した0.2mol/Lのオルト過ヨウ素酸処理液を148mL入れ、ビーカーを恒温槽に入れて処理液温度を60℃一定とした。そして、処理液のpHは上記の硝酸及び水酸化テトラメチルアンモニウムの添加量を変えて、0から12まで調合した。また、各pHに対して過ヨウ素酸の濃度が一定(0.01mol/L)となるように調整した。

【0052】尚、この濃度について何ら規定されるものではないが、後述するように、過ヨウ素酸を含む処理液を用いてルテニウム等の金属をエッチング処理する場合、生産ラインのスループットを考慮すれば、例えば70nm/min以上の溶解速度を得ることが出来る0.01mol/L以上であることが望ましい。

【0053】エッチング検討用のルテニウム金属は1.5cm×2.0cmの板状シリコン(Si)上に通常の方法を用いて、100nmの厚さを有する平滑な膜として成膜されたものを使用した。このルテニウム板は固定治具を用いて調製済みの処理液の液面に対して垂直の方向にビーカー底面の中央部に固定され、溶解させるべきルテニウム板の表面が全て処理液に接しているようにした。また、ルテニウムの溶解反応が行われている間は、ビーカー底面中央部に配した攪拌子を常に180rpmで回転し、ルテニウム板の表面に対して常に一定量の処理液の反応分子が供給されるようにした。また、処理液の

pHはルテニウムの溶解前後において、それぞれ室温（約23℃）にて測定した。

*【0054】表2に、得られた結果をまとめて示す。
*【0055】

表2 処理液のpHとルテニウムの溶解速度との関係

処理液のpH	溶解速度
0 ~ 2未満	×
2 ~ 4未満	△
4 ~ 8未満	○
8 ~ 10未満	△
10 ~ 12未満	××

上記の表2において、ルテニウムの溶解速度を次のように評価した。

【0056】即ち、ルテニウムを用いた半導体素子を生産する場合を想定し、その生産ラインのスループットを考慮すれば、溶解速度が大きいほど工業的に利用価値が高いと判断した。ここでは一例として溶解速度が70nm/min以上得られる場合を△の記号で、更に望ましい溶解速度の得られる場合を○の記号で評価した。

【0057】その結果、処理液のpHが大きくなるに従ってルテニウムの溶解速度が増加し、pHが2から10の範囲で工業的に利用可能な溶解速度を確保することが出来る。そして、最も望ましい範囲はpHが4から8であることが明らかになった。ところで、上記した表2に示されるルテニウムの溶解速度の挙動は、過ヨウ素酸を含む処理液中のpH変化に伴うイオン種の活量分布の変化として説明することが出来る。即ち、オルト過ヨウ素酸の解離定数はすでに求められているので、その値を用いて各pHにおける各イオン種の活量を求めることが出来る。

【0058】そして、 IO_4^- が主成分となるpH2以上10以下の範囲でルテニウムの溶解が効率よく進行することから、 IO_4^- またはそれと常に一定の比率で存在する H_4IO_6^- がルテニウムの溶解を支配していることは明らかである。また、pHが2以下でのルテニウムの溶解を支配する因子は、過ヨウ素酸の解離定数から $\text{I}(\text{OH})_6^+$ と考えられる。

【0059】ルテニウムの溶解速度は処理液の過ヨウ素酸の濃度やpHの他に、処理液の温度や処理液の量、処理液の攪拌方法やその速度等の溶解条件によって変化する。

【0060】上記した実施例では、ルテニウムの溶解効率を向上させるために、処理液を加熱し、その温度を60℃一定としたが、処理液の加熱温度はこれに限定されるのではなく、生産設備の能力や生産効率等を考慮して決められた最も望ましい温度において実施することが出来る。

【0061】発明者等による一連の実験の結果、過ヨウ素酸を含む処理液を用いる場合には、例えば処理温度が※50

※30℃以上100℃以下の範囲であれば、工業的に利用可能な70nm/min以上の溶解速度を達成することが出来る。

【0062】また、処理液の攪拌方法やその速度等についても上記の方法に限定されるものではなく、ルテニウム等の溶解させるべき部分を処理液に対して相対的に動かしてやれば良いことは言うまでもない。

20 【0063】また、本実施例で述べた結果から明らかのように、処理液の液性が中性の領域にある条件下では、ルテニウムに対する大きな溶解速度が得られるばかりでなく、処理液の装置に与える負担が軽減され、安価で簡易な設備構造で処理を行うことが出来るという大きな利点をもっている。

【0064】例えば、一般的な半導体素子の製造プロセスにおいては、アンモニア水と過酸化水素水を混合した強アルカリ性の薬液を、そして酸化シリコン膜のエッチング処理には強酸性のフッ化水素酸を使用する工程が多く存在し、これらの薬液を用いる装置は、耐薬品性を考慮して高価なフッ素系樹脂製の部材を多用しなければならない。そして、その結果として製造設備の大幅なコスト増加、更には製品のコスト増加を余儀なくされている。

【0065】しかしながら、本実施例で例示したpHが4から8（中性領域付近）であって、しかもその処理能力に優れた薬液を使用することが出来るのであれば、例えば薬液配管などを安価な塩化ビニール管等で代用することも可能であって、生産設備コストの軽減に貢献することになる。更には、これらの処理液を用いた処理作業が容易になり、作業効率、即ち生産性の向上に大きく貢献する。

【0066】以上、ルテニウムの処理について述べたが、これらのことはオスミウムの処理についても同様に有効であることは言うまでもない。

【0067】（第3の実施例）第3の実施例として、電子デバイスの加工例を説明する。

【0068】図2は電子デバイスの製造工程を概略的に説明するための図である。

【0069】まず、例えばシリコン基板1の片面に、良

く知られた加工法を用いて、例えばウェットエッチング法やドライエッチング法、或いは機械研磨法等を用いて凹部2及び凸部3を形成する。

【0070】次に、その凹部2及び凸部3の形成された基板1の上に、例えば良く知られたスパッタリング法を用いてルテニウム薄膜11を成膜した。次に、その上にコロイダルシリカ溶液を適量塗布し、乾燥させることによって凹凸の凹部2のみをコロイダルシリカ12で覆った。

【0071】その後、基板1を10%次亜塩素酸カリウム水溶液に浸すことで、凸部3のルテニウム膜11を除去することができ、凹部2の側面と底面にカップ状のルテニウム膜パターンが形成された。

【0072】このように、ルテニウム薄膜をエッチング加工して基板上に設けた溝内部のみにルテニウム薄膜を形成するような電子デバイスの製造工程において、酸素原子供与性の酸化剤を含む溶液、例えば次亜塩素酸を含む溶液を用いることによって、実用的な時間の範囲でエッチング処理を行うことが出来、その結果として電子デバイスを製造することが可能になる。

【0073】尚、処理液は次亜塩素酸を含む溶液に限定されることなく、臭素酸または過ヨウ素酸等の酸素原子供与性の酸化剤を含む溶液であれば、本実施例と同様の処理効果を得ることが可能である。

【0074】(第4の実施例)第4の実施例として、ルテニウムの処理液として、第2の実施例で述べた方法を用いて調製した過ヨウ素酸を含む処理液(pH=6.2)を用いた。そして、この処理液以外は、第3の実施例と同様の加工処理を行った。

【0075】その結果、第3の実施例の場合と同様に、凸部2の部分に形成されたルテニウム膜11を除去することができ、その結果として凹部3内部の側面と底面にカップ状のルテニウム薄膜11のパターンを形成することが出来た。

【0076】このように、ルテニウム薄膜をエッチング加工して基板上に設けた溝内部のみにルテニウム薄膜を形成するような電子デバイスの製造工程において、ルテニウム薄膜の表面を過ヨウ素酸の含まれる処理液に接触させることによって、実用的な時間の範囲でエッチング処理を行うことができ、その結果として電子デバイスを製造することが可能になる。

【0077】また、本実施例で用いた処理液の液性がほぼ中性(pH=6.2)であるのでデバイス製造装置に与える負担は軽減され、更にエッチングの処理作業を容易に行うことが出来る。

【0078】更に、上記のエッチング処理に用いた処理液は第2の実施例でも述べたようにアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンが十分に低濃度であるので、例えばシリコンに代表される半導体素子の製造工程に適用しても、素子特性に何ら影響を与えることはな

った。

【0079】(第5の実施例)次に、第5の実施例である洗浄工程に適用した例を、図3を用いて説明する。

【0080】第3及び第4の実施例で述べたように、スパッタ方法を用いて基板1上にルテニウム薄膜11を成膜する場合、その装置の成膜室内には、多数のルテニウム微粒子51が存在している。そのため、一方の面にルテニウム薄膜11を成膜した基板1は、そのエッジ部分や他方の面に多数のルテニウム微粒子51が付着していることになる。

【0081】この時、基板1とルテニウム薄膜11との密着性を向上させるため、多くの場合には基板1の温度を上げて成膜することが多い。従って、基板1のエッジ部分や他方の面に付着したルテニウム微粒子51は比較的強固に付着しているため、通常良く用いられる純水を用いた洗浄方法では除去困難である。

【0082】このようにルテニウム微粒子51が付着している基板1を、そのまま次の処理を行うための装置へ搬送すれば、この装置の内部がルテニウム微粒子51で汚染され、最終的には素子特性に大きな影響を与えることが予想される。従って、このルテニウム微粒子51を除去することが製造プロセスにおいても必要と考えられる。

【0083】そこで、ひとつの例として、基板1に付着するルテニウム微粒子51の量について検討した。

【0084】第3の実施例において基板1のルテニウム薄膜11を成膜した面と反対側の面(裏面)に存在するルテニウム濃度を良く知られた全反射蛍光X線分析法を用いて測定したところ、その微粒子の数は 2×10^{18} atoms/m²であった。

【0085】そして、この基板1の表面を例えば保護膜で覆うようにして、基板1の裏面のみに50%オルト過ヨウ素酸水溶液を供給し、洗浄処理を約2分間行なったところ、その濃度は 2×10^{15} atoms/m²以下に低減されたことを確認した。

【0086】このように、貴金属薄膜のエッチング加工のみならず、基板上に付着した貴金属微粒子の除去に対しても、酸素原子供与性の酸化剤を含む溶液を除去すべき微粒子の付着した基板面に供給することによって、有効に行うことが出来る。

【0087】(第6の実施例)第6の実施例として、処理液として第2の実施例の方法で調製した過ヨウ素酸を含む処理液(pH=6.2)を用いた以外は、第5の実施例と同様の洗浄処理を行った。

【0088】その結果、初期のルテニウム微粒子の濃度が 2×10^{18} atoms/m²であったが、上記した洗浄処理を行なったところ、その濃度は 2×10^{15} atoms/m²以下に低減されたことを確認した。

【0089】本実施例においては処理液の液性がほぼ中性(pH=6.2)なので、洗浄装置に与える負担が大

幅に軽減される。また、処理作業が容易になり、作業効率が向上する。

【0090】(第7の実施例)次に、第7の実施例としてオスミウムを用いた場合について説明する。

【0091】本実施例では、処理すべき貴金属はオスミウムであって、このオスミウム金属も酸化されるとルテニウム金属の場合と同様の反応を経由して四酸化オスミウム(OsO_4)となり、可溶性を示すことになる。

【0092】ひとつの例として、表面がオスミウム金属の微粒子で汚染されている基板を、第3の実施例で述べた方法で洗浄を行った。その結果、洗浄前の基板上に存在するオスミウム微粒子濃度は $5 \times 10^{18} \text{ atoms/m}^2$ であったが、 $\text{pH}=6$ に調整した約 1 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて約5分間洗浄したところ、その微粒子濃度は $3 \times 10^{15} \text{ atoms/m}^2$ に低減された。

【0093】上記のように、オスミウム金属の場合についても、酸素原子供与性の処理液を用いることによって、エッチングまたは洗浄処理を行なうことが可能であ

る。

【0094】

【発明の効果】本発明による処理流体を用いることにより、従来困難であった金属固体を実用的な時間の範囲内でエッチング・溶解させることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素原子を放出する酸化剤と酸素原子を放出しない酸化剤との挙動を説明するための図である。

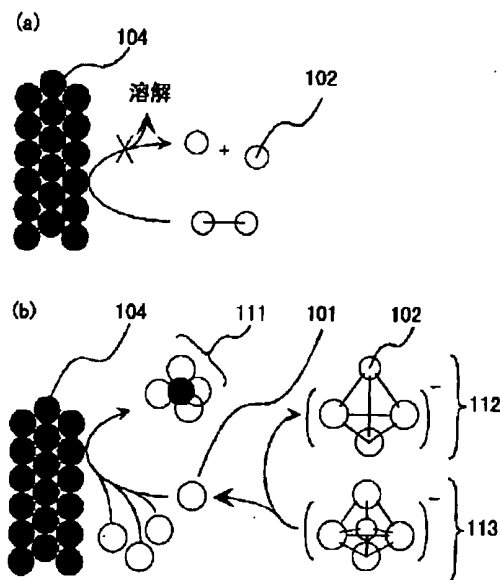
【図2】ルテニウム薄膜のエッチング加工を説明するための図である。

【図3】ルテニウム微粒子の洗浄工程を説明するための図である。

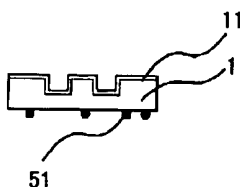
【符号の説明】

1…基板、2…凹部、3…凸部、11…ルテニウム薄膜、12…コロイダルシリカ溶液、51…ルテニウム微粒子、101…酸素原子、102…ヨウ素原子、104…ルテニウム原子、111…四酸化ルテニウム分子、112…ヨウ素酸イオン、113…メタ過ヨウ素酸イオン。

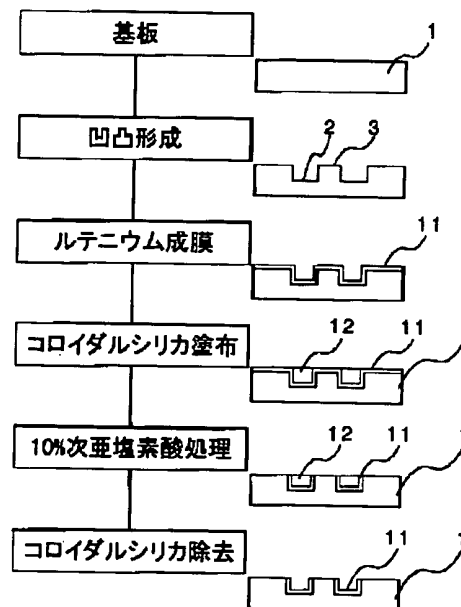
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 菓子 未映子

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 二瀬 卓也

東京都小平市上水本町五丁目22番1号 株
式会社日立超エル・エス・アイ・システム
ズ内Fターム(参考) 3B201 AA03 AB01 BB02 BB92 BB96
4K057 WA10 WB01 WC10 WE02 WE05
WE08 WE09 WE11 WE23 WE25
WG02 WK10 WM03 WN01
5F043 AA26 BB18 DD10 DD30 GG10